

(51) Int.Cl.⁸

C 0 9 K 11/08

識別記号

弁内整理番号

A 9280-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-92248

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72) 発明者 土岐 均

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72) 発明者 鹿川 能孝

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(72) 発明者 片岡 文昭

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 西村 教光

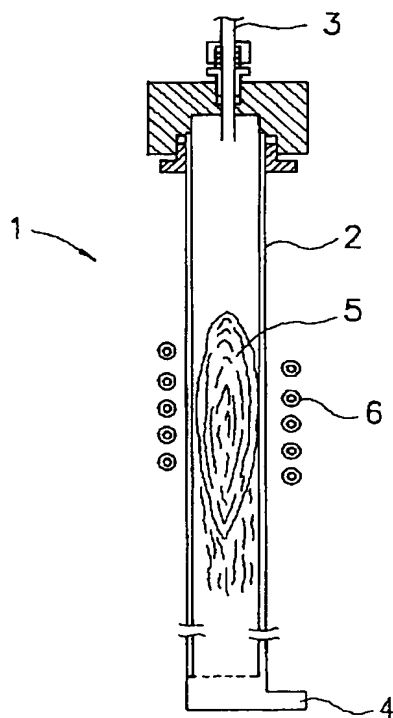
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 1 k V以下の低い駆動電圧で駆動される蛍光表示装置の蛍光体に適した蛍光体とその製造方法を得る。

【構成】 高真空状態である管2の内部には、蛍光体原料又は蛍光体がキャリアガスに浮遊した状態で導入される。管2の加熱域5を囲んで管2の外周にはR Fコイル6がある。キャリアガスに前記加熱域5を通過させ、R Fコイル6によって加熱する。加熱域5には高温のプラズマが発生する。プラズマの温度は10000℃から15000℃と高く、プラズマが発生している加熱域5から外れると温度は急激に低下する。蛍光体又は蛍光体原料の粒子は互いに分離した状態で急速に加熱され、急速に冷却される。得られた蛍光体は外径が1 μ m以下の範囲で一定に揃った球形である。膜にした際に凝集しにくく充填密度が高いので抵抗が小さい。結晶性が良く、十分な量の発光中心を均一に含み、1 k V以下の低い駆動電圧で駆動される蛍光表示装置の蛍光体に適している。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外径が 0. 0 5 μm から 2 μm である球形の蛍光体。

【請求項 2】 陽極電圧が 0. 1 から 1 kV である蛍光表示装置の陽極に設けられる請求項 1 記載の蛍光体。

【請求項 3】 蛍光体の発光中心が表面から深さ方向に均一に分布している請求項 1 型は 2 記載の蛍光体。

【請求項 4】 蛍光体原料を耐熱材料からなる管の内部で落下させ、該管内の一部に設けられた加熱域において蛍光体原料の加熱を行った後、該蛍光体原料を 1 0' ~ 1 0' $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で冷却して外径が 0. 0 5 μm から 2 μm である球形の蛍光体を得る蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 蛍光体原料をキャリアガス中に分散させ、キャリアガスと共に蛍光体原料を管の内部で落下させる請求項 4 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 6】 前記キャリアガスが Ar、N₂、O₂、H₂、H₂S から選ばれた少なくとも 1 種類のガスである請求項 5 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 7】 前記加熱域の加熱手段が高周波誘導加熱である請求項 4 又は 5 又は 6 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 8】 前記加熱域の加熱手段が抵抗加熱である請求項 4 又は 5 又は 6 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 9】 微粒子の蛍光体母体材料と発光中心となる添加物が添加された材料をキャリアガス中に分散させて前記管内で落下させ、前記添加物を蛍光体母体材料にドーピングする請求項 4 記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子線の射突によって発光する蛍光体に関し、特に駆動電圧が 1 kV 以下の蛍光表示装置の発光部や、電界放出形陰極を電子源に用いた表示装置の発光部に適用される微粒子の蛍光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 蛍光体を製造する従来の方法では、蛍光体原料が粉体の場合にはそのまま、また蛍光体原料が液体の場合には一度分解して固化した後、それぞれるつぼ等の容器に入れ、さらに発光中心となる添加物を加えて熱合成していた。

【0003】 蛍光表示管のように電子の加速電圧が 1 kV 以下の表示装置の発光部に用いられる蛍光体には、その高い抵抗値を下げるために In₂O₃ 等の導電物質を混合していた。

【0004】 最近では、特開平 5 - 2 5 1 0 2 3 号に見られるように、蛍光体の粒径を小さくすることによって蛍光膜を構成した場合の抵抗を下げ、前述した加速電圧が 1 kV 以下の表示装置の発光部に用いようとする提案もなされている。

【0005】 また、上述した従来の方法以外の蛍光体の

2

製造方法としては、例えば特開平 4 - 3 7 2 6 8 9 号に見られるように、原料溶液を噴霧乾燥して粉末にし、これをするつぼに入れてさらに加熱焼成するという方法も提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 蛍光表示装置の発光部に用いる蛍光体の抵抗値を下げるため、これに In₂O₃ 等の導電物質を混合すると、駆動時に無効電流が増えて信頼性が低下するという問題があった。

【0007】 また、前述したように、蛍光膜の抵抗値を下げるために蛍光体の寸法を小さくすることは有効であると考えられるが、平均粒径が 1 μm 以下で信頼性が良く、よく光る蛍光体は本出願時点においては知られていない。

【0008】 さらにまた、特開平 5 - 2 5 1 0 2 3 号の記載によれば、蛍光表示装置の駆動電圧が 1 kV 以下である場合には、発光部に用いる蛍光体の粒径は 0. 1 ~ 4 μm が好ましいとされているが、粒径 1 μm 以下の蛍光体の製造方法及びその粒子の形状については具体的な記述がない。

【0009】 さらにまた、原料溶液を噴霧乾燥して粉末にし、これを加熱するという蛍光体の製造方法によれば、特開平 4 - 3 7 2 6 8 9 号に記載されているように、蛍光体の平均粒径は 1 μm 以上になる。これは、原料の粉末をするつぼで焼成しているため、蛍光体の粒子同志が凝集して径が大きくなってしまうためであると考えられる。凝集とは、蛍光体の粒子の一部が溶けて互いに接着したような状態になることを言う。仮にこれを物理的に粉碎しても、実際には数 μm 程度の粒径にしかできない。

【0010】 このように、従来の蛍光体の製造方法では、原料をするつぼ中に収納して静止した状態で加熱処理する工程があるため、原料粒子同志の凝集を避けることができなかった。

【0011】 特に粒径が 1 μm 以下になると、体積に対する表面積が大きくなるために凝集を生じやすくなるものと考えられる。前述したように粉碎したり、エッチングによって表面を溶かして粒径を小さくすることも考えられるが、実際にはこのような処理を施すと結晶性が悪化するため後工程でアニールする必要性が生じてしまい、このアニールの時に再び凝集を生じてしまうので好ましくない。

【0012】 また、既存の蛍光体をふるいで分けることも考えられるが、このようにして得られた蛍光体は発光特性が悪い。これは、粒径が数 μm になるような条件で製造された蛍光体のなかから、粒径が小さいものだけをふるい分けても、これらは始めから結晶性が悪いと考えられるからである。

【0013】 特に、低い駆動電圧で駆動する蛍光表示装置の発光部に用いる蛍光体としては、このような凝集の

50

多い蛍光体は適していない。蛍光表示装置を低い駆動電圧で駆動する場合には、その分だけ電流が多く流れて蛍光膜の表面での発熱も増える。凝集の多い蛍光体で蛍光膜を形成すると、膜内に空洞が多くなって膜の充填密度が小さくなり、熱伝導率が小さくなる。このため蛍光膜の表面で発生した熱の散逸が不十分になり、蛍光表示装置の初期特性及び信頼性が悪影響を受ける。なお、抵抗の高い蛍光体では蛍光膜における電位降下が大きくなり、初期特性は更に悪化する。

【0014】また、従来の蛍光体の製造方法では、製造工程において降温に時間がかかるため、蛍光体の状態はその時の温度に支配される。即ち、蛍光体は冷却される過程で凝縮したり表面の組成が変化したり発光中心が減少したりする。

【0015】例えば従来のように、原料を1000℃まで昇温した後、時間をかけて徐々に温度を下げていくと、1000℃でドーピングした添加物が低温で表面に析出してしまふ。また、粒子の表面の近傍に入っていた発光中心は数が少なくなってしまう。従って、特に1kV以下の低い駆動電圧で駆動される蛍光表示装置の蛍光体のように、その表面のみを発光させる蛍光体の場合には、このような冷却過程での変化は好ましいことではない。

【0016】本発明は、膜にした際に凝集しにくく、抵抗が小さく、結晶性が良好であり、十分な量の発光中心を均一に含み、1kV以下の低い駆動電圧で駆動される蛍光表示装置の蛍光体に適した蛍光体として、外径が所定寸法以下で球形の蛍光体を提供することを第1の目的とし、係る蛍光体の製造方法を提供することを第2の目的としている。

【0017】
【課題を解決するための手段】請求項1に記載された蛍光体は、外径が0.05μmから2μmである球形の蛍光体であることを特徴としている。

【0018】請求項2に記載された蛍光体は、請求項1記載の蛍光体において、陽極電圧が0.1から1kVである蛍光表示装置の陽極に設けられることを特徴としている。

【0019】請求項3に記載された蛍光体は、請求項1又は2記載の蛍光体において、蛍光体の発光中心が表面から深さ方向に均一に分布していることを特徴としている。

【0020】請求項4に記載された蛍光体の製造方法は、蛍光体原料を耐熱材料からなる管の内部で落下させ、該管内の一部に設けられた加熱域において蛍光体原料の加熱を行った後、該蛍光体原料を10¹～10²℃/sの冷却速度で冷却して外径が0.05μmから2μmである球形の蛍光体を得ることを特徴としている。

【0021】請求項5に記載された蛍光体の製造方法は、請求項4記載の蛍光体の製造方法において、蛍光体原料をキャリアガス中に分散させ、キャリアガスと共に

蛍光体原料を管の内部で落下させることを特徴としている。

【0022】請求項6に記載された蛍光体の製造方法は、請求項5記載の蛍光体の製造方法において、前記キャリアガスがAr、N₂、O₂、H₂、H₂Sから選ばれた少なくとも1種類的气体であることを特徴としている。

【0023】請求項7に記載された蛍光体の製造方法は、請求項4又は5又は6記載の蛍光体の製造方法において、前記加熱域の加熱手段が高周波誘導加熱であることを特徴としている。

【0024】請求項8に記載された蛍光体の製造方法は、請求項4又は5又は6記載の蛍光体の製造方法において、前記加熱域の加熱手段が抵抗加熱であることを特徴としている。

【0025】請求項9に記載された蛍光体の製造方法は、請求項4記載の蛍光体の製造方法において、微粒子の蛍光体母体材料と発光中心となる添加物が添加された材料をキャリアガス中に分散させて前記管内で落下させ、前記添加物を蛍光体母体材料にドーピングすることを特徴としている。

【0026】

【実施例】CRT用の蛍光体をスラリー法によって1.5～2層に塗布して蛍光体層を形成し、300Vの加速電圧で加速した電子をこれに射突させると、該蛍光体層は発光する。これは、この電圧領域では2次電子放出比が1またはそれ以上になるためと、蛍光体層の見かけ上の抵抗が小さくなるためと考えられる。蛍光体層は薄い方が良く発光する。これは通常高抵抗で光らないZnS:Mnが薄膜にすることによって発光可能になる事例等によって報告されている。

【0027】蛍光体中への荷電粒子の侵入深さは、トムソン-ウエディングトンの式によると加速電圧300Vの時には1nm以下となる。このことから、発光に寄与する蛍光体の領域は蛍光体層の表面から極めて浅いことがわかる。従って、1kV以下の加速電圧で使用する蛍光体に必要な条件とは、蛍光体の粒径が1μm以下であり、凝集が少ないことであると本発明者等は考えた。さらに、本発明者等の知見によれば、発光中心濃度が蛍光体の表面から均一に分布していることや、蛍光体表面の組成にずれが少ないことも必要な条件であると考えられる。

【0028】このような条件を満たす蛍光体を得るには、蛍光体を熱処理する時に蛍光体原料が互いに接触せずにばらばらの状態にあればよいと本発明者等は考えた。そして本発明者は、熱処理後の蛍光体を急冷すれば、蛍光体の表面からの再蒸発および発光中心の減少を押さえることができるのではないかと考えるに至った。

【0029】そして本発明者は、このような蛍光体の熱処理方法及び蛍光体の急冷方法を実現する次のような具

体的な手法を案出した。まず、蛍光体の原料又は蛍光体自体をガス中に浮遊させ、この状態で熱処理を行う。図6は、この熱処理工程に用いる熱処理装置1の断面図である。石英からなる管2の内部は高真空状態に設定することができる。管2の上端部には導入管3が連通され、管2の内部にキャリアガスを導入できる。管2の下端部には吸引管4が連通され、管2の内部を真空吸引する。

【0030】管2の一部に設定された加熱域5を囲んで、管2の外周には高周波誘導加熱手段としてのRFコイル6が設けられている。蛍光体の原料又は蛍光体自体をキャリアガスに浮遊させた状態で管2の内部にキャリアガスと共に導入する。そしてこのキャリアガス等に前記加熱域5を通過させ、RFコイル6によって加熱する。加熱域5には高温のプラズマが発生する。

【0031】キャリアガスは蛍光体又は蛍光体の原料の種類に応じて選択する。酸化物の場合にはAr、N₂、O₂の中から選択する。特に還元させたい場合には、Ar、N₂、O₂の中から選ばれたガスにH₂を加える。

【0032】プラズマを発生させて加熱する本方法によれば、加熱域5に発生するプラズマの温度は1000℃から1500℃と非常に高く、またプラズマが発生している加熱域5から外れると温度は急激に低下するという熱非平衡の状態が管2内に得られる。このため、蛍光体又は蛍光体の原料の粒子を互いに分離した状態で急速に加熱し、急速に冷却することができる。なお、この時の冷却速度は10³℃/sから10⁷℃/sである。従来の方法では、冷却速度は高々10℃/sにすぎない。

【0033】本方法では、プラズマによる加熱方法を用いたが、RFコイルの代わりに抵抗加熱手段としてのヒータを設けてもよい。

【0034】本方法によれば、蛍光体又は蛍光体の原料の表面が高温にさらされるため、蛍光体自体の粒形を球形にし、又は球形の蛍光体を製造することができる。蛍光体の原料が溶液の場合には、該溶液を超音波等によって管内に霧状に噴霧し、加熱域に導入すればよい。

【0035】本方法によって得られた蛍光体は、外径が1μm以下の範囲で一定に揃った球形をなしている。従って、膜にした際に凝集しにくく充填密度が高いので抵抗が小さく、また結晶性が良好であり、十分な量の発光中心を均一に含み、1kV以下の低い駆動電圧で駆動される蛍光表示装置の蛍光体に適している。

【0036】蛍光体の粒径は、前記プラズマの温度と加熱域のプラズマを通過する時間を調整することによって制御できる。これは、高温プラズマ中では蛍光体等は瞬間的に融解してその表面の一部が蒸発するためである。プラズマの温度は管内に導入するガスの圧力で制御できる。その範囲は200Torrから大気圧である。

【0037】溶液から蛍光体を生成する場合には、溶液中の蛍光体原料の濃度や、溶液の噴霧の状態を制御する

ことによって製造される蛍光体の粒径を制御することができる。例えば、噴霧される溶液粒子が微細であれば生成する蛍光体の粒径も小さくなり、溶液粒子が大きければ生成する蛍光体の粒径も大きくなる。また、溶液中の蛍光体原料の濃度が濃ければ生成する蛍光体の粒径は大きくなり、薄ければ生成する蛍光体の粒径は小さくなる。

【0038】次に、以上説明した本方法のさらに具体的な実施例について説明する。

10 (1) 実施例1

原料はYにEuを4at%添加した硝酸塩の水溶液であり、その濃度を1wt%~60wt%の範囲でロット毎に変化させて用いた。キャリアガスはArにO₂を20%混合したものであり、前記原料をガスプラズマ中で急加熱後、急冷却し、Y₂O₃:Eu蛍光体を得た。この蛍光体は赤色発光する。この時の冷却速度は10⁵℃/sである。得られた蛍光体の平均粒径は、プラズマの異なる条件下で0.01~3μmの範囲で各ロット毎に一定であった。得られた蛍光体は各ロットとも球形であった。

【0039】前記蛍光体をスラリー法で1.5層から2層になるように基板に塗布し、空気中で450~500℃で焼成する。これを構成部品の一部として蛍光表示装置を組み立て、同一の駆動条件下で発光状態を観察した。結果を図1に示す。平均粒径が0.05μm~2μmの範囲で良好な特性が得られた。この範囲よりも粒径が小さい場合に特性が低下するのは蛍光体の結晶性が悪くなっているためと考えられる。

【0040】(2) 実施例2

30 Y₂O₃S:Eu蛍光体で平均粒径3μmのものを原料とし、高温プラズマで処理を行った。この蛍光体は赤色発光する。本例ではArにH₂を1%添加したキャリアガスを用い、その速度を変化させて試料を製作した。この時の冷却速度は10⁶℃/sである。得られた蛍光体は、キャリアガスの速度の異なる条件下で0.01~3μmの範囲で各ロット毎に一定であり、各ロットとも球形であった。

【0041】前記蛍光体を第1実施例と同様に評価した。結果を図2に示す。図中×印は従来例を示す。平均粒径が0.05μm~2μmの範囲で良好な特性が得られた。

【0042】(3) 実施例3

ZnGa₂O₄:Mn蛍光体で平均粒径3μmのものを原料とし、高温プラズマで処理を行った。この蛍光体は緑色発光する。本例ではキャリアガスとしてArを用い、その速度を変化させて試料を製作した。得られた蛍光体は、キャリアガスの速度の異なる条件下で0.01~2μmの範囲で各ロット毎に一定であり、各ロットとも球形であった。

50 【0043】前記蛍光体を第1実施例と同様に評価し

7

た。結果を図 3 に示す。平均粒径が $0.05 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲で良好な特性が得られた。

【0044】(4) 実施例 4

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}$ 蛍光体を原料とし、高温プラズマで処理を行った。この蛍光体は緑色発光する。本例ではキャリアガスの圧力と速度を変化させることによって冷却速度を変化させた試料を製作した。

【0045】これを前記蛍光体を第 1 実施例と同様に評価した。結果を図 4 (a) に示す。このように冷却速度が遅くなると特性が悪化することがわかった。また図 4 (b) に、得られた蛍光体の表面からの Mn の濃度分布を示す。この結果から、本実施例で得られた蛍光体では、発光中心が表面にごく近い部分から深さ方向に沿ってほぼ均一に分布していることがわかった。同図中に従来例を比較のために示す。

【0046】(5) 実施例 5

Y に Eu を 4 at % 添加した硝酸塩の水溶液にシュウ酸塩を加えて沈殿物を得、これをルツボに入れて 1400°C で焼成し、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 蛍光体を得た。この蛍光体は赤色発光する。この蛍光体の製造方法は従来から行われている方法であり、これを比較例とする。この比較例と前記実施例 1 の試料について、第 1 実施例で用いたような蛍光表示装置を作り、寿命特性を評価した。結果を図 5 に示す。第 1 実施例の方が、連続点灯時間の増大に対する輝度残存率の低下が低く、寿命が従来よりも長くなっている。

【0047】本発明の方法は、上記蛍光体に限らず、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ の場合はキャリアガスに H_2 と Ar の混合ガスを用いればよく、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Tb}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Tb}$ 等の蛍光体にも適用でき、上述した各実施例と略同様の効果を得ることができる。

【0048】(6) 実施例 6

前記実施例 1 乃至 5 と同様の手法により、各蛍光体の母

8

体の超微細粉末を製作する。高温の各蛍光体材料ガス組成中において、CVD 法又は MOCVD 法によりこの超微細粉末を種としてドーブ材料と共に蛍光体膜をエピタキシャル成長させ、超微小外径の球形の蛍光体を製作する。

【0049】

【発明の効果】本発明の蛍光体の製造方法によれば、外径が $1 \mu\text{m}$ 以下の範囲で一定に揃った球形の蛍光体得られる。この蛍光体は、膜にした際に凝集しにくく充填密度が高いので抵抗が小さく、また結晶性が良好であり、十分な量の発光中心を均一に含み、 1 kV 以下の低い駆動電圧で駆動される蛍光表示装置の蛍光体に適しているという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例(1)において、粒径の異なる蛍光体を発光させた際の相対輝度を示すグラフである。

【図 2】本発明の実施例(2)において、粒径の異なる蛍光体を発光させた際の相対輝度を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施例(3)において、粒径の異なる蛍光体を発光させた際の相対輝度を示すグラフである。

【図 4】(a) は、本発明の実施例(4)において蛍光体の冷却速度と相対輝度の関係を示すグラフである。

(b) は、本発明の実施例(4)において蛍光体の表面からの深さと Mn の相対量を従来例と比較して示すグラフである。

【図 5】連続点灯時間と輝度残存率の関係を実施例(1)と従来例について比較して示したグラフである。

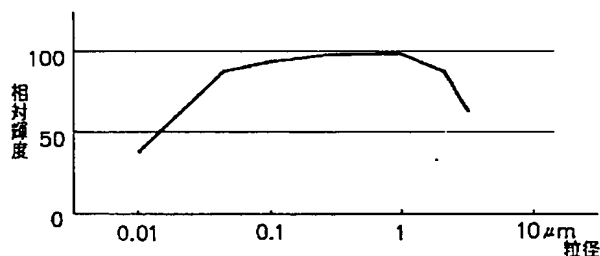
【図 6】本発明の実施例の熱処理工程に用いる熱処理装置の断面図である。

【符号の説明】

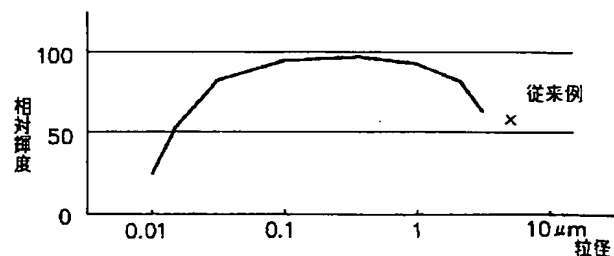
2 管

5 加熱域

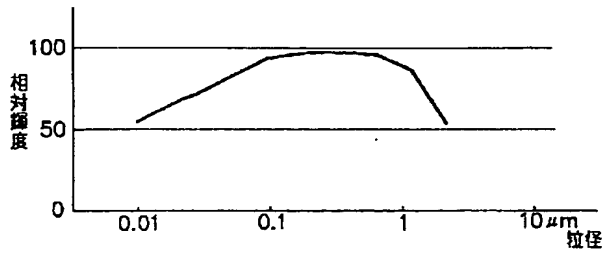
【図 1】



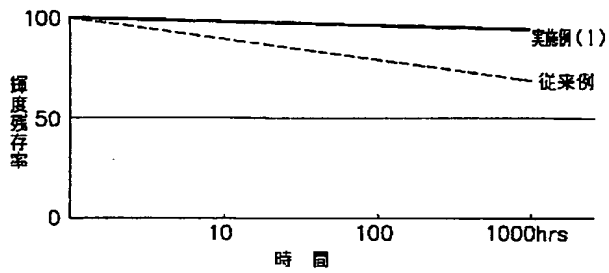
【図 2】



【図3】

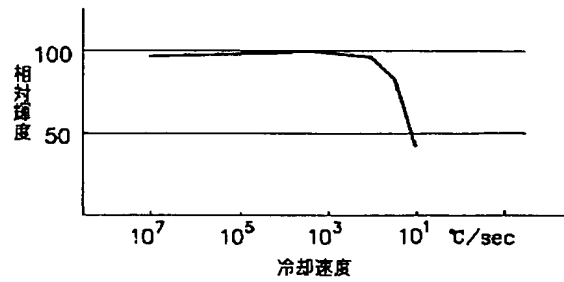


【図5】

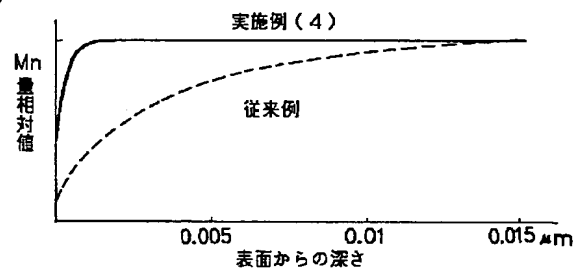


【図4】

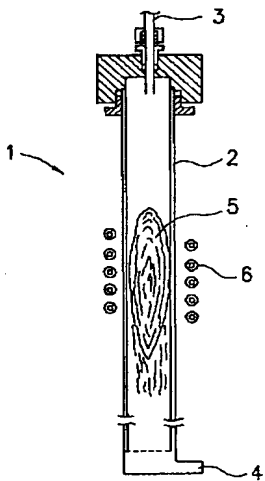
(a)



(b)



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 茂生
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式
会社内